

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-257942

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/28	A			
B 3 2 B 17/10				
C 0 9 D 183/00	P M M			
185/00	P M W			
C 0 9 K 3/18	1 0 4			
審査請求	未請求	請求項の数 2	O L	(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-51782

(22)出願日 平成6年(1994)3月23日

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 西 村 和 彦

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン  
精機株式会社内

(72)発明者 中 島 淳 二

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン  
精機株式会社内

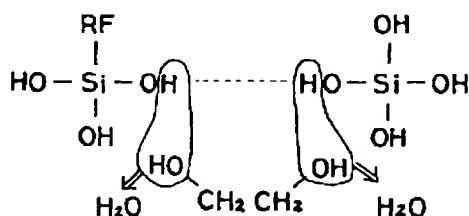
最終頁に続く

(54)【発明の名称】撥水皮膜の形成溶液

(57)【要約】

【目的】 撥水皮膜の形成溶液の熟成中におけるシロキサン結合の成長を抑制することで形成溶液の寿命を向上させること。

【構成】  $M(OR)_n$  で表される金属アルコキシドと、アルコキシ基の一部がフルオロアルキル基で置換された置換金属アルコキシドと、水と、酸又は塩基と、アルコールとから成る撥水皮膜の形成溶液において、アルコールは多価アルコールである撥水皮膜の形成溶液。



\* RF: フルオロアルキル基

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $M(OR)_n$  で表される金属アルコキシドと、アルコキシ基の一部がフルオロアルキル基で置換された置換金属アルコキシドと、水と、酸又は塩基と、アルコールとから成る撥水皮膜の形成溶液において、前記アルコールは多価アルコールであることを特徴とする撥水皮膜の形成溶液。

【請求項2】 前記アルコールは3価のアルコールであることを特徴とする請求項1記載の撥水皮膜の形成溶液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水皮膜の形成溶液に関するものである。本発明の形成溶液を用いて形成された撥水皮膜をもつ撥水ガラスは、自動車用のウインドガラス、ミラー等に利用できる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、この種の撥水皮膜の形成溶液としては、特開平5-112757号公報に示されるものが知られている。これは、シリコンアルコキシド  $Si(OR)_4$  と、アルコキシ基  $(-OR)$  の一部が撥水性を付与するフルオロアルキル基  $(-RF)$  で置換された置換シリコンアルコキシドと、水と、触媒である酸又は塩基と、溶媒であるエタノール  $C_2H_5OH$  とから成る撥水皮膜の形成溶液である。

【0003】ここで、撥水皮膜は、前述の形成溶液を調合して所定時間熟成し、熟成後の形成溶液をガラス基板に塗布し、焼成することにより製造される。

【0004】この熟成時間中にシリコンアルコキシド  $Si(OR)_4$  や置換シリコンアルコキシドの加水分解反応が進行してアルコキシ基  $(-OR)$  が水酸基  $(-OH)$  で置換されたモノマー（以下モノマーと称する。）が生成し、次いで、そのモノマー同志で脱水縮合反応が起こり、シロキサン結合  $(-O-Si-O-)$  によりポリマーが生成する。ここで、熟成時間を長くすることでシロキサン結合  $(-O-Si-O-)$  を成長させることにより、形成溶液の粘度を向上させてガラス基板への成膜性を向上させると共に成膜後の液たれも防止できる。

【0005】しかしながら、熟成時間を長くすると、シロキサン結合  $(-O-Si-O-)$  が成長し続け、フルオロアルキル基  $(-RF)$  を包囲するような環状のポリマー（図1参照）が多数生成する恐れがある。そのため、上述の形成溶液から成る撥水皮膜をガラス基板上に形成すると、その撥水皮膜の表面にはフルオロアルキル基  $(-RF)$  が現れ難くなり、撥水性に乏しくなる。このことから、熟成時間を長くできず、撥水皮膜の形成溶液の寿命が短くなる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した従

来の撥水皮膜の形成溶液では、溶媒として用いられるエタノールが1価のアルコールであり、水酸基  $(-OH)$  を1個もつにすぎないので、形成溶液の熟成中に前述のモノマー内の1つの水酸基  $(-OH)$  と反応するにすぎず、シロキサン結合  $(-O-Si-O-)$  の成長を抑制しきれず、フルオロアルキル基  $(-RF)$  を包囲するような環状のポリマーの生成を抑制しきれない。そのため、熟成時間を長くすると、ガラス基板上に形成された撥水皮膜の表面にはフルオロアルキル基  $(-RF)$  があまり現れず、依然として撥水性に乏しい。このことから、熟成時間を依然として確保できず、撥水皮膜の形成溶液の寿命も依然として短くなる。

【0007】故に、本発明は、形成溶液の熟成中にシロキサン結合  $(-O-Si-O-)$  の成長を抑制することで熟成時間を長くして撥水皮膜の形成溶液の寿命を向上させることを、その技術的課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために請求項1の発明において講じた技術的手段（以下第1の技術的手段と称する）は、 $M(OR)_n$  で表される金属アルコキシドと、アルコキシ基の一部がフルオロアルキル基で置換された置換金属アルコキシドと、水と、酸又は塩基と、アルコールとから成る撥水皮膜の形成溶液において、アルコールに多価アルコールを用いたことである。

【0009】ここで、金属アルコキシドとしては、撥水皮膜の被形成材の材質に合わせてシリコンアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等から選択して用いることができる。ガラス基板に透明な撥水皮膜を形成する場合には、シリコンアルコキシドを主とし、シリコンアルコキシドの量の50%（mol%）以下のチタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等を含有させることが好ましい。これにより、撥水皮膜の屈折率を調整することができ、光学干渉が防止される。又、ガラス基板に撥水皮膜を形成する場合には、リンアルコキシドを全アルコキシドの量の20%（mol%）以下の量で混合することも好ましい。この場合、リン元素がガラス基板中のアルカリイオンをトラップするため、アルカリイオンが撥水皮膜中を拡散するのが抑制され、撥水皮膜の耐久性が一層向上する。

【0010】置換金属アルコキシドとは、上記した金属アルコキシドのアルコキシ基の一部がフルオロアルキル基で置換されたものである。この置換金属アルコキシドにより、形成される皮膜中にフルオロアルキル基を導入することができ、撥水性を付与することができる。この置換金属アルコキシドの量は、全アルコキシド量の3%（mol%）未満とすることが好ましい。これにより撥水皮膜の撥水性と硬度を両立させることができる。置換金属アルコキシドの量が全アルコキシド量の10%を

越えると、撥水皮膜の硬度が低下して実用性に乏しくなる。置換金属アルコキシドの量が全アルコキシド量の1.5%以下とすれば、特に硬度に優れた撥水皮膜が得られる。

【0011】アルコールは、上記アルコキシドの溶媒として機能し、用いたアルコキシドの構成要素のアルキル基と同一のアルキル基をもつアルコールが望ましい。そして、本発明の最大の特徴は2価以上の多価アルコールを用いたことである。ここで、2価のアルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が用いられる。この多価アルコールの量は少量でもシロキサン結合の成長を抑制するという効果を発揮するが、多価アルコールの量は多量（全アルコキシドに対するモル比が1以上）であればより効果を発揮する。ここで、多価アルコールを全アルコキシドに対して過剰に使用しても、単に溶媒として作用して撥水皮膜の成膜時に蒸発するので問題はない。

【0012】水と、酸又は塩基は、アルコキシドの加水分解反応に寄与し、水はアルコキシドの量に対して、モル比にて2倍以上となるように配合される。又、酸又は塩基の量は必要とされる膜質により決められる。

【0013】本発明の形成溶液は、ディッピング、スピンコート、スプレー等の公知の塗布手段で基材に塗布され焼成される。塗膜厚は特に限定されないが、乾燥時で通常50~100nmである。通常、焼成に先立って水や溶媒を除去する乾燥工程が行われる。この焼成を大気中で行う場合は、350℃以下の温度で行うことが望ましい。350℃を越えると酸化反応によりフルオロアルキル基が分解し、撥水性が低下する。焼成は、アンモニア存在下で行うことが好ましい。これにより金属酸化物が部分的にオキシナイトライド化され、撥水皮膜の硬度が一層向上する。

【0014】上記技術的課題を解決するために請求項2の発明において講じた技術的手段（以下第2の技術的手段と称する）は、アルコールに3価のアルコールを用いたことである。

【0015】ここで、3価のアルコールとは、水酸基（-OH）を3個もつアルコールであり、例えば、グリセリン等を用いると良い。

【0016】

【作用】上記第1の技術的手段によれば、撥水皮膜の形成溶液内に多価アルコールが含まれているので、形成溶液の熟成中に多価アルコールの水酸基（-OH）がモノマー内の多価アルコールの水酸基（-OH）の数に対応する水酸基（-OH）と脱水反応する。

【0017】ここで、図2~図4を用いて2価のアルコールを用いた場合の作用について説明する。

【0018】熟成中に各アルコール分子の一部の分子内の1つの水酸基（-OH）が1つのモノマー内のシロキサン結合に寄与し易い1つの水酸基（-OH）と脱

水反応をすると共に一部の分子内のもう1つの水酸基（-OH）が隣り合うモノマー内のシロキサン結合に寄与し易い1つの水酸基（-OH）と脱水反応をした場合、図2に示す如く、シロキサン結合（-O-Si-O-）の成長を抑制でき、フルオロアルキル基（-RF）を包囲するような環状のポリマーの生成を抑制できる。又、この場合、2価のアルコールが隣合うモノマーと結合するため、シロキサン結合の成長の抑制による形成溶液の粘度の低下を抑制できる。

10 【0019】一方、熟成中に各アルコール分子の内のその他の一部の分子内の2つの水酸基（-OH）が1つのモノマー内の2つの水酸基（-OH）と脱水反応をした場合においても、図3に示す如く、シロキサン結合（-O-Si-O-）の成長を抑制でき、フルオロアルキル基（-RF）を包囲するような環状のポリマーの生成を抑制できる。

【0020】一方、熟成中に各アルコール分子の内の残りの分子内の1つの水酸基（-OH）が1つのモノマー内のシロキサン結合に寄与し難い水酸基（-OH）と脱水反応をすると共に残りの分子内のもう1つの水酸基（-OH）が隣りのモノマー内のシロキサン結合に寄与し難い水酸基（-OH）と脱水反応をした場合には、図4に示す如く、シロキサン結合の成長の抑制による形成溶液の粘度の低下を抑制できる。

【0021】以上示したように、シロキサン結合の成長を著しく抑制できるため、熟成時間を長くしても、ガラス基板上に形成した撥水皮膜の表面にはフルオロアルキル基（-RF）が現れ易くなり、撥水性を維持できる。このことから、熟成時間を長くでき、撥水皮膜の形成溶液の寿命が向上する。又、シロキサン結合の成長の抑制による形成溶液の粘度の低下を抑制できるため、撥水皮膜の成膜性も確保できると共に成膜後の液たれも防止できる。

【0022】上記第2の技術的手段の如く3価のアルコールを用いれば、第1の技術的手段よりもシロキサン結合の成長を更に抑制できると共にシロキサン結合の成長の抑制による形成溶液の粘度の低下を更に抑制できる。その結果、撥水皮膜の形成溶液の寿命がより向上し、又、撥水皮膜の成膜性もより向上し、更に成膜後の液たれもより防止できる。

40 【0023】

【実施例】以下、本発明の具体例について説明する。

【0024】（実施例1）1リットルのピーカにテトラエトキシシラン（Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>）200g、フルオロアルキルシラン（CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）5.46g、エタノール1200g及びエチレングリコール500gを混合し1時間攪拌した。そしてさらに水83g及び0.1N塩酸104gを加えて混合して2時間攪拌した。このようにして作成した溶液を密封容器に入れ、25℃にて熟成して撥水皮膜の形成溶液とした。

【0025】そして、前記所定時間経過毎にソーダライムガラス基板にティッピング法（引上げ速度60mm/min）にて塗布し、250℃で60分間焼成してソーダライムガラス基板上に撥水皮膜を形成した。

【0026】上記した撥水皮膜の形成溶液の液寿命を調べるために、所定熟成時間経過毎に形成した撥水皮膜を0.1N水酸化ナトリウム溶液中に2時間浸漬した後、接触角を測定した。ここで、接触角とは、撥水皮膜上に

		熟成時間				
		1日	5日	15日	20日	30日
実施例	接触角	97°	95°	93°	90°	85°
	評価	○	○	○	○	○
実施例	接触角	97°	93°	83°	75°	60°
	評価	○	○	○	×	×

【0028】表1から明らかなように、本実施例に係る撥水皮膜の形成溶液は30日程度熟成しても撥水皮膜の撥水性が得られる。つまり、撥水皮膜の形成溶液の寿命が30日以上即ちエタノールのみを溶媒として用いたもの（比較例）の略倍となる。

【0029】これは熟成時にグリセリンの2つの水酸基によりシロキサン結合（ $-O-Si-O-$ ）の成長を抑制するためと考えられる。

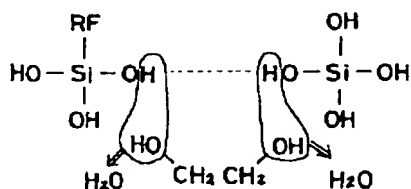
【0030】（比較例）エチレングリコールを使用せずにエタノールの量を1700gにしたこと以外は実施例と同様な組成で撥水皮膜の形成溶液を調整し、撥水皮膜を形成した。

【0031】このものにおいても、所定熟成時間経過毎に形成した撥水皮膜を0.1N水酸化ナトリウム溶液中に2時間浸漬した後、接触角を測定した。その測定結果を表1に示す。

【0032】表1から明らかなように、比較例に係る撥水皮膜の形成溶液は15日～20日程度熟成すると、撥水皮膜の撥水性が付与されない。つまり、撥水皮膜の形成溶液の寿命が15日～20日となり、本実施例と比較してかなり短い。

【0033】

【図2】



\* RF: フルオロアルキル基

付着する水滴と撥水皮膜表面との交点における接線の撥水皮膜表面に対してなす角度であり、撥水性を表す指標となる。各熟成時間における接触角の測定結果を表1に示す。尚、表1において、測定された接触角が80°以上あれば、撥水性が維持されている（評価○）と判断した。

【0027】

【表1】

【発明の効果】本発明は、以下の如く効果を有する。

【0034】形成溶液内に多価アルコールが含まれているので、形成溶液の熟成中におけるシロキサン結合の成長を著しく抑制できるため、熟成時間を長くしても、ガラス基板上に形成した撥水皮膜の表面にはフルオロアルキル基（ $-RF$ ）が現れ易くなり、撥水性を維持できる。このことから、熟成時間を長くでき、撥水皮膜の形成溶液の寿命が向上する。又、シロキサン結合の成長の抑制による形成溶液の粘度の低下を抑制できるため、撥水皮膜の成膜性も確保できると共に成膜後の液たれも防止できる。

【図面の簡単な説明】

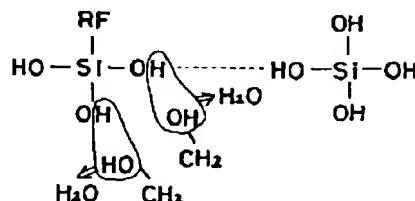
【図1】環状ポリマーの構造図である。

【図2】2価のアルコールを用いた場合におけるシロキサン結合を抑制するための1つのメカニズムを示す説明図である。

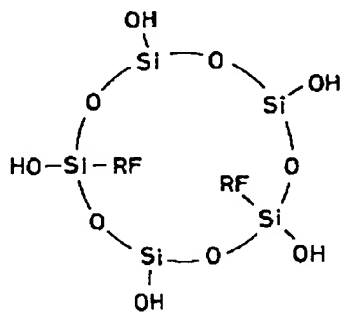
【図3】2価のアルコールを用いた場合におけるシロキサン結合を抑制するための他のメカニズムを示す説明図である。

【図4】2価のアルコールを用いた場合における形成溶液の粘度を維持するための1メカニズムを示す説明図である。

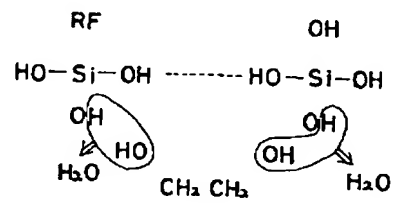
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 伊 東 隆  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 高 田 和 明  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
(72)発明者 戸 島 和 夫  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内